

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-027363

(43)Date of publication of application : 30.01.1996

(51)Int.Cl.

C08L 67/04

C08J 5/00

C08K 5/20

(21)Application number : 06-160314

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 12.07.1994

(72)Inventor : SUZUKI KAZUHIKO
NAKADA TOMOYUKI
WATANABE TAKAYUKI
KITAHARA YASUHIRO
AJIOKA MASANOBU

(54) LACTIC ACID POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a biodegradable lactic acid polymer composition excellent in mold releasing, transparency and strengths and capable of being decomposed into H₂O and CO₂ under the natural environment within a short time by mixing a specified thermoplastic polymer composition with a fatty acid and/or a fatty acid amide in a specified mixing ratio.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. thermoplastic polymer composition mainly consisting of a copolymer of a (poly)lactic acid (e.g. L-lactic acid) with a hydroxycarboxylic acid (e.g. 6-hydroxy-caproic acid) is mixed with 0.051-1.0pt.wt. fatty acid and/or fatty acid amide (e.g. stearic acid). The obtained mixture is melt-kneaded and injection-molded with a mold having a draft of 0.1-2° in the direction of infection.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 03.12.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-25192

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 27.12.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-27363

(43) 公開日 平成8年(1996)1月30日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 67/04	K J Y			
C 08 J 5/00	C F F			
C 08 K 5/20				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-160314

(22) 出願日 平成6年(1994)7月12日

(71) 出願人 000003126
三井東圧化学株式会社
東京都千代田区豊が岡三丁目2番5号

(72) 発明者 鈴木 和彦
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 中田 智之
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 鎌辺 孝行
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳酸系ポリマー組成物

(57) 【要約】

【構成】 乳酸系ポリマーに脂肪酸、脂肪酸アミドを配合した生分解性乳酸系ポリマー組成物。

【効果】 乳酸系ポリマーの強度と透明性を低下させることなく射出成形の離型性に優れ、また、廃棄物として地中に埋設されたり海や川に投棄された場合、紙や木等の天然物と同じように自然環境下で比較的短い期間の内に無害な水と炭酸ガスに分解する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物 100重量部に脂肪酸、脂肪酸アミド、または脂肪酸と脂肪酸アミドの混合物を0.051~1.0重量部配合したことを特徴とする生分解性乳酸系ポリマー組成物

【請求項2】ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物 100重量部に脂肪酸、脂肪酸アミド、または脂肪酸と脂肪酸アミドの混合物を0.051~1.0重量部とを熔融混練し、射出成形することを特徴とする生分解性乳酸系ポリマーの成形方法。

【請求項3】ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物 100重量部に脂肪酸、脂肪酸アミド、または脂肪酸と脂肪酸アミドの混合物を0.051~1.0重量部とを熔融混練し、射出方向の抜き勾配が0.1~2°の金型を用いて射出成形することを特徴とする生分解性乳酸系ポリマーの成形方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は乳酸系ポリマーの組成物、それよりなる成形方法に関する。更に詳しくは離型性及び透明性と強度に優れた組成物、それよりなる射出成形方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般的に、透明性と強度が優れている樹脂としては、ポリスチレン、硬質塩ビの樹脂が知られている。しかしながら、これらは、廃棄するときにゴミの量を増すうえに自然環境下での分解速度が殆どないため、埋設処理しても半永久的に地中に残留する。また投棄された樹脂により、景観が損なわれ海洋生物の生活環境が破壊されるなどの問題が生じている。

【0003】このため、自然環境下で分解する生分解性を有する熱可塑性ポリマーとして、ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマー（以下、あわせて乳酸系ポリマーと略称する。）が開発されている。これらのポリマーは、動物の体内で数カ月から1年以内に100%生分解し、また、土壌や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間で分解を始め、約1年から数年で消滅し、さらに分解生成物は、人体に無害な乳酸と二酸化炭素と水になるという特性を有している。

【0004】乳酸系ポリマーの原料である乳酸は発酵法や化学合成で製造されているが、最近、特に発酵法によるL-乳酸が多量に作られ安価になってきている。又、得られたポリマーは剛性が強いという特徴や、射出成形による成形物は透明性に優れているという特徴を有している。これらのことから現在、各種の用途開発が進められている。

【0005】しかしながら、乳酸系ポリマーは金型形状

によっては離型性が悪くなる欠点を有している。金型の射出方向の抜き勾配がおよそ2°以下になると、成形物を金型から離型する際、抜き抵抗が大のため離型不良が生じ、外観良好な成形物を連続的に得ることが困難である。

【0006】これに対し、射出成形の離型性を有するポリマーを製造するには、金属石鹸、等の滑剤を練り込む方法が用いられている。しかしながら、乳酸系ポリマーに金属石鹸等の滑剤を用いた場合、滑剤の種類やその添加量によっては、成形物の透明性が失われ易く、又、分子量の低下による強度劣化がする場合が多い。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題に対し、透明性と強度を低下させることなく射出成形時の離型性を改良された成形物を得ることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成するため、鋭意検討した結果、本発明に到ったものである。即ち、乳酸系ポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物に脂肪酸または脂肪酸アミドを0.051~1.0重量部添加し、射出成形することを特徴とする乳酸系ポリマーの成形方法に関する。

【0009】本発明における乳酸系ポリマーとは、ポリ乳酸、乳酸-ヒドロキシカルボン酸コポリマー、並びにポリ乳酸及び乳酸-ヒドロキシカルボン酸コポリマーの混合物である。ポリマーの原料としては乳酸類及びヒドロキシカルボン酸類が用いられる。乳酸類としては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はそれらの混合物または乳酸の環状2量体であるラクタイドを使用することができ、

【0010】また乳酸類と併用できるヒドロキシカルボン酸類としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカルボン酸を使用することができ、更にヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体、例えば、グリコール酸の2量体であるグリコライドや6-ヒドロキシカプロン酸の環状エステルであるε-カプロラクトンも使用できる。

【0011】本発明に使用される乳酸系ポリマーは、乳酸または乳酸類とヒドロキシカルボン酸類の混合物を原料として、直接脱水重縮合する方法、または、上記乳酸類やヒドロキシカルボン酸類の環状2量体、例えばラクタイドやグリコライド、あるいはε-カプロラクトンのような環状エステル中間体を用いて開環重合させる方法により得られる。

【0012】直接脱水重縮合して製造する場合、原料である乳酸類又は乳酸類とヒドロキシカルボン酸類を好ましくは有機溶媒、特にフェニルエーテル系溶媒の存在下で共沸脱水縮合し、特に好ましくは共沸により留出した溶媒から水を除き実質的に無水の状態にした溶媒を反応

系に戻す方法によって重合することにより、本発明に適した強度を持つ高分子量のL-乳酸系ポリマーが得られる。

【0013】乳酸系ポリマーの重量平均分子量は、成形性が可能な範囲で高分子量のものが好ましく、3万以上500万以下がより好ましい。分子量が3万未満のものでは成形品の強度が小さくなり実用に適さない。また、分子量が500万以上のものは成形加工性に劣る。

【0014】本発明において用いる脂肪酸、脂肪酸アミドの添加量は、離型効果を有し、成形の安定性を保ち、成形品の透明性を維持するため、0.051~1.0重量%がよく、0.2~0.5重量%がより好ましい。脂肪酸や脂肪酸アミドをこの範囲において使用すると、射出成形時の離型力が大巾減少し成形物が安定して得られ、該成形物は透明性が良く、更に、射出成形時に該添加剤による分子量の低下が殆ど生じず、また溶解性等による成形物の曇り現象が発現されない成形物が得られる。

【0015】脂肪酸としては、特に制限はないが、ステアリン酸が特に好ましい。脂肪酸アミドとしては、特に制限はないが、メチレンビス・ステアリン酸アミド、エチレンビス・ステアリン酸アミド、エチレンビスパルミチン酸アミド、エチレンビス・オレイン酸アミド等が好ましく、エチレンビスステアリン酸アミド(EBS)が特に好ましい。乳酸系ポリマーと脂肪酸、脂肪酸アミドの混合は公知の混練技術を全て適応できる。これらの形状はペレット、棒状、粉末等で用いられるのが好ましい。

【0016】次に、本発明による乳酸系ポリマーを用いて成形物を製造する方法を詳細に説明する。本発明の目的の乳酸系ポリマー成形物は、乳酸系ポリマーに滑剤を混合機で均一化後、押出機でペレット化し、次いで射出成形することにより製造される。

【0017】成形物は、例えば次の方法により得られる。平均粒径15~100 μ m乳酸系ポリマーに滑剤をリボンブレンダー等で混合し、36mm ϕ 同方向回転2軸押出機の温度設定150~230 $^{\circ}$ C、スクリュウを100回転数に設定してペレット化する。更に成形時に押出安定性を良くするために、80~120 $^{\circ}$ Cに加熱したオープン内で該ペレットを熟処理をして結晶化する。射出成形をする場合は、通常の成形機にてバレル温度を150~230 $^{\circ}$ Cで溶融し、金型温度を10~30 $^{\circ}$ Cに設定する事により得られる。

【0018】本発明の成形物の形状は、その金型の射出方向の抜き勾配が90 $^{\circ}$ より下のどのような角度でも可能であるが、従来は離型の際に抜き抵抗の大きかった金型の射出方向の抜き勾配が2 $^{\circ}$ 以下の場合にも有効に射出成形が可能となる。金型の射出方向の抜き勾配が0.1~2.0 $^{\circ}$ 、特に0.1~0.9 $^{\circ}$ の場合にはその有効性が顕著に現れる。成形物は、汎用樹脂であるポリスチ

レン樹脂等を成形する成形機で効率よく成形が可能であり、例えば化粧品、日用品、雑貨等の容器また文房具(ボールペン、シャーペンの軸およびケース等)等の用途に使用される。

05 【0019】

【実施例】次に実施例をあげて本発明を具体的に説明する。なお、文中、部とあるのはいずれも重量基準である。はじめに、本発明で使用するL-乳酸系ポリマーの製造を示す。尚、ポリマーの平均分子量(重量平均分子量)はポリスチレンを標準としてゲルパーミエーション

10 クロマトグラフィーにより以下の条件で測定した。
装置 : 島津LC-10AD
検出器 : 島津RID-6A
カラム : 日立化成GL-S350DT-5、GL-S370DT-5

15 溶媒 : クロロホルム

濃度 : 1%

注入量 : 20 μ リットル

流速 : 1.0mリットル/min

20 【0020】製造例1

L-ラクタイド100部およびオクタン酸第一スズ0.01部と、ラウリルアルコール0.03部を、攪拌機を備えた肉厚の円筒型ステンレス製重合容器へ封入し、真空で2時間脱気した後窒素ガスで置換した。この混合物を窒素雰囲気下で攪拌しつつ200 $^{\circ}$ Cで3時間加熱した。温度をそのまま保ちながら、排気管およびガラス製受器を介して真空ポンプにより徐々に脱気し反応容器内を3mmHgまで減圧にした。脱気開始から1時間後、モノマーや低分子量揮発分の留出がなくなったので、容器内を窒素置換し、容器下部からモノマーを紐状に抜き出してペレット化し、L-乳酸系ポリマーAを得た。このポリマーの重量平均分子量は約10万であった。

30 【0021】製造例2

Dien-Starkトラップを設置下100リットル反応器に、90%L-乳酸10kgを150 $^{\circ}$ C/50mmHgでさらに2時間攪拌しながら水を留出させた後、錫末6.2gを加え、150 $^{\circ}$ C/30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーに錫末28.8gとジフェニルエーテル21.1kgを加え、150 $^{\circ}$ C/30mmHg共沸脱水反応を行い留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみ反応機に戻した。2時間後、反応機に戻す有機溶媒を4.6kgモノキュラシーブ3Aを充填したカラムに通してから反応機に戻るようにして、150 $^{\circ}$ C/35mmHgで40時間反応を行い重量平均分子量11万のポリ乳酸溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル44kgを加え希釈した後40 $^{\circ}$ Cまで冷却して、析出した結晶を濾過し、10kgのn-ヘキサンで3回洗浄して60 $^{\circ}$ C/50mmHgで乾燥した。この粉末を0.5N-塩酸12kgとエタノール12kgを加え、35 $^{\circ}$ Cで1時間攪

拌した後濾過し、60℃/50mmHgで乾燥して、平均粒径30μmのポリ乳酸粉末6.1kg(収率85%) L-乳酸ポリマーBを得た。このポリマーの重量平均分子量は11万であった。

【0022】製造例3

L-乳酸100部とDL-乳酸100部に変え製造例2と同時にし、DL-乳酸ポリマーCを得た。このポリマーの重量平均分子量は約11万であった。

【0023】製造例4

L-乳酸100部をL-乳酸90部とヒドロキシカルボン酸成分としてグリコール酸10部に変えた他は製造例2と同様にして、乳酸とヒドロキシカルボン酸共重合体Dを得た。このポリマーの重量平均分子量は約10万であった。

【0024】製造例5

L-乳酸100部をL-乳酸90部とヒドロキシカルボン酸成分として6-ヒドロキスカプロン酸10部に変えた他は製造例2と同時にし、乳酸とヒドロキシカルボン酸共重合体Eを得た。このポリマーの重量平均分子量は約10万であった。

【0025】以下、製造例1～5で得たL-乳酸系ポリマーを用いて、本発明に係わる乳酸系ポリマーの製造方法の実施例について説明する。なお、主な物性値の測定条件は次のとおりである。

1) 霞度(ヘイズ)は東京電色製Haze Meterより厚みとヘイズとの関係により厚み1mmの時のヘイズ値を求めた。

2) 曲げ強さは容器から巾10mm、長100mmの試験片を作成し、スパン間50mmで測定した。

3) 離型力は射出成形機を用いて、口径60mm、底径58.3mm、高さ100mm、厚み2mm(抜き勾配0.5°)の円筒状容器を成形する際、ポリマーを金型に充填・冷却後容器口部をストリッパプレートで押出する時の力を、ストリッパプレートと押出ピンとの間に設置したロードセル(2トン)にて、型開きの時の離型力として測定した。

4) 分解性試験は2×5cmの試験片を採取し、該試験

片を温度35℃、水分30%の土壌中に埋設して分解試験を行い、外観変化と重量の減少率を求めた。

実施例1～5

製造例1～5で得られた乳酸系ポリマーA～Eと滑剤としてステアリン酸、エチレビスステアリン酸アミドを表1に示す割合でリボンブレンダーで混合後、2軸押出機バレル 温度170～210℃の条件にてペレット化し、該ペレットを80℃のオーブンで熱処理した。株式会社日本製鋼所、射出成形機100Sにてバレル 温度160～210℃、金型温度20℃、冷却時間25秒の条件で成形し、外径約60mm、高さ100mm、肉厚2mm、抜き勾配0.5°の透明性に優れた容器を得た。

【0026】比較例1

製造例2で得られたL-乳酸系ポリマーBを使用して射出成形をした。試験結果を表2に示す。該ポリマーは滑剤が含まれていない為、離型力が大きく成形加工性が不安定であった。

【0027】比較例2

製造例2で得られたL-乳酸系ポリマーBを使用して、滑剤としてステアリン酸亜鉛を表2に示す割合で添加して、実施例1と同様に射出成形した。試験結果を表2に示す。成形性は良好であったが得られた成形物は分子量の低下による強度不足で実用性が劣った。

【0028】比較例3

製造例2で得られたL-乳酸系ポリマーBとステアリン酸の範囲0.051～1.0重量部を0.051重量部未満に変えた他は実施例2と同様にして射出成形した。試験結果を表2に示す。該ポリマーは滑剤の量が少ないため、離型力が高く成形加工性が不安定であった。

【0029】比較例4

製造例2で得られたL-乳酸系ポリマーBとステアリン酸の範囲0.051～1.0重量部を1.0重量部越えた他は実施例2と同様にして射出成形した。試験結果を表2に示す。該ポリマーは滑剤が多く、喰い込み性が不安定で安定した成形物が得られなかった。

【0030】

【表1】

表-1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
ポリマー	A	B	C	D	E
(%)	100	100	100	100	100
溶剤	メタクリル酸	メタクリル酸	EBS	メタクリル酸	メタクリル酸
重量部	0.2	0.5	0.2	0.1	0.7 EBS 0.1
成形性	良好	良好	良好	良好	良好
成型圧力 (kg-f)	105	80	145	130	70
パラツキ δm-1	15	10	15	17	8
物性					
分子量の保持率(%)	92	91	93	92	91
ヘイズ (%)	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0
曲げ強度 (kgf/cm ²)	850	860	800	850	780
土壌分解性					
重量減少率 (%)	21	21	22	25	28

【0031】

【表2】

表-2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリマー	B	B	B	B
(%)	100	100	100	100
滑剤	なし	ステアリン酸 亜鉛	ステアリン酸	ステアリン酸
重量部	—	0.2	0.03	1.2
成形性	不良	良好	不安定	不安定
離型圧力 (kg・f)	250	120	230	—
バラツキ σ_{n-1}	40	11	40	—
物性				
分子量の保持率(%)	95	65	94	90
ヘイズ (%)	—	1.0	1.0	—
曲げ強度 (kgf/cm ²)	—	990	800	—
土壌分解性				
重量減少率 (%)	—	22	—	—

【0032】

【発明の効果】本発明の生分解性乳酸系ポリマー組成物は透明性と強度を維持して射出成形の離型性を向上させ、また、廃棄物として地中に埋設されたり海や川に投

棄された場合、紙や木等の天然物と同じように自然環境下で比較的短い期間の内に無害な水と炭酸ガスに分解する。

40

フロントページの続き

(72)発明者 北原 泰宏
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

45 (72)発明者 味岡 正伸
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内